

Heterogén felületi reakciók tanulmányozása talaj—oldat rendszerekben radioindikáció alkalmazásával

I. Na—Ca és Na—Mg ioncsere- folyamatok mechanizmusának vizsgálata kis Na-koncentrációk esetén

KÓNYA JÓZSEF és FILEP GYÖRGY

KLTE Izotóp Laboratóriuma és Agrártudományi
Egyetem, Debrecen

A talajkolloidok felületén lejátszódó adszorpciós és ioncserélődési reakciók jelentősége közismert. E folyamatok általános törvényszerűségeinek vizsgálatával és a jelenségek értékelésével ez ideig számos kutató foglalkozott. A munkák túlnyomó része elsősorban az ioncsere (vagy az adszorpció) következtében végbement koncentráció-változások megállapítására, illetve a szilárd és folyékony fázis egyensúlyának matematikai jellemzésére törekedett. Jóval kevesebb közlemény látott napvilágot a talajok kationkicserélődési reakcióinak kinetikai vizsgálatával kapcsolatosan [3, 4, 7, 9].

A jelenségek sokoldalú tanulmányozásának szükségyszerűsége indokoltá teszi, hogy a talaj kationcserélődési folyamatait új oldalról közelítve kísérleljük meg értelmezni. Sajátos talajtani szerepüket figyelembe véve, munkánkban a $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ és a $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$ ioncsere néhány fizikai—kémiai jellemzőjének meghatározását tűztük ki célul. E helyen ismertetett kísérleteinkben — a módosító tényezők csökkentése és a számítások egyszerűsítése végett — szélsőséges határeseteket vizsgáltunk, éspedig:

a) a Na-ionok kis koncentrációjú oldatokból történő megkötésének mértékét, csupán Na-kationokat tartalmazó oldatok alkalmazásával, illetve

b) a Na-adszorpció lehetőségét nagy mennyiségű konkurrens (Ca^{2+} , ill. Mg^{2+}) ion jelenlétében.

A cserefolyamatokat a *Langmuir*-féle izoterma-egyenlettel értelmeztük, melyet ionkristályok cserélődési reakcióinak tanulmányozására korábban alkalmasnak találtak [5]. Az elmélet lehetőséget nyújt a kötési energiák számítására, ezért célszerűnek láttuk, hogy alkalmazhatóságát talaj — oldat rendszerek közötti kationcserélődés esetében is megvizsgáljuk, illetve a reakció kvantitatív értékelésére felhasználjuk.

Vizsgálati anyag és módszer

Kísérleteinket kötött réti öntéstalaj 0—20 cm-es rétegéből vett mintákon végeztük. A talaj néhány jellemző adata: kötöttségi szám = 65; fizikai

agyag % = 70,0; kicserélhető Ca^{2+} = 17,8 mgeé/100 g, kicserélhető Mg^{2+} = 4,6 mgeé/100 g; T-érték = 36,6 mgeé/100 g.

A szokásosan előkészített légszáraz talaj adott mennyiségét CaCl_2 -oldattal kezelve monoionos Ca-talajjá, egy másik részletét pedig (MgCl_2 -oldattal) Mg-talajjá alakítottuk. E műveletek során a talajoszlopon 0,05 n (0,025 M) oldatokat perkoláltattunk mindaddig, míg az oszlopra vitt és az azt elhagyó oldatrészletek Ca-, illetve Mg-koncentrációja meg nem egyezett. Ezután a talajból alkoholos mosással eltávolítottuk az oldatban maradt sókat. Így, oldható sókat gyakorlatilag nem tartalmazó, monokationos anyagokat nyertünk, amelyeket szobahőmérsékleten történő szárítás és homogenizálás után modellanyagként használtunk.

A légszáraz Ca- vagy Mg-talajból 1—1 g-ot ($\pm 0,05$ mg pontossággal) főzőpohárba mértünk és hozzáadtunk 9,5 ml (5,4 pH-jú) kb. $1,10^{-5}$ mól/l töménységű HClO_4 oldatot, majd 20 percig állandó fordulatszám mellett előkevertük. Az előkeverés idejét kísérletileg határoztuk meg az oldat vezetőképesség-változásának mérése alapján. A kísérletek azt mutatták, hogy az oldat és talaj közötti fázisegyensúly kb. 10—15 perc alatt jött létre.

A radiokémiában szokásosan használt gyengén savanyú, híg perklórsavas közeget egyrészt azért választottuk, hogy a folyamat minden szakaszában biztosítva legyen a kationok egyszerű-ion jellege, másrészt ezáltal kívántuk kiküszöbölni a kolloidok pH-függő töltéseinek hatását. Az adott, konstans H^+ -koncentrációnál végzett vizsgálatokon túlmenően, a későbbiekben tanulmányozni kívánjuk a különböző kémhatású közegek módosító szerepét is.

Az előkeverési idő leteltével — a keverést folytatva — hozzáadtuk a rendszerhez a megfelelő töménységű jelzett NaCl-oldatokat (0,5 ml 5,4 pH-jú HClO_4 -ben). A kísérleti idő eltelte után a keverést megszüntettük és Sartorius-membrán kolloidszűrőn a két fázist elválasztottuk. Az oldat és a talaj aktivitását egysatornás amplitudóanalizátorral egybeépített NaJ (TI) szcintillációs kristályon mértük, gondosan ügyelve arra, hogy mindig azonos geometriai feltételek mellett történjék a meghatározás. A kétfajta minta (oldat és talaj) különböző sűrűsége miatt kalibrációs faktort határoztunk meg. Ennek nagysága, az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között, a talajmintára vonatkoztatva 1,06—1,07 volt.

Az oldat hőmérsékletét KUTESZ gyártmányú ultratermosztáttal állandó értéken tartottuk.

Kísérleti eredmények és azok értékelése

Bár alapcélkitűzésünk nem a folyamat kinetikájának tanulmányozása volt, első lépésként mégis azt kívántuk megállapítani, hogy adott körülmények között mennyi idő szükséges az ionok megoszlási egyensúlyának létrejöttéhez. E célból 0,5 g Mg-talajt $1,55 \cdot 10^{-7}$ mól/l Na^+ -koncentrációjú oldattal reagáltattunk 20 °C-on, az előzőekben leírtak szerint; 1', 2', 5', 10', 15', 20', 25', 30', 60', 120' reagálási idő után mértük az oldat és a szilárd fázis Na-tartalmát. Hasonlóan vizsgáltuk a Na—Ca egyensúly kialakulásához szükséges időt is, ekkor azonban az oldat Na^+ -koncentrációja $3,1 \cdot 10^{-7}$ mól/l volt.

E kinetikai kísérletek bemutatására, az 1. ábrán feltüntetettük a Na-ionok becsesrlődésének sebességét. Az ábra adatai azt mutatják, hogy a Na-ionok

1. táblázat

Sebességi görbék adatai

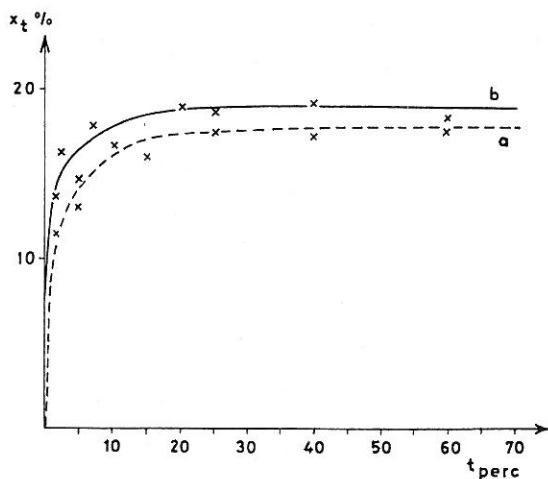
(1) Cserereakció	k_1	$t^{1/2}$	k_2	$t^{1/2}$	A_1	A_2	$\frac{k_1}{k_2}$
	min^{-1}	min	min^{-1}	min			
Na—Ca	1,65	0,42	0,077	8,89	0,12	0,06	0,047
Na—Mg	1,84	0,37	0,097	7,14	0,158	0,038	0,052

becserélődése gyors, a rendszer mindkét ionpár esetén hamar (pár perc után) egyensúlyba jut. A kinetikus görbék elemzésével arra a következtetésre jutottunk, hogy két különböző sebességi állandójú részfolyamatra lehet a reakciót bontani, mely formálisan az alábbi egyenlettel írható le:

$$x_e - x_t = A_1 \cdot e^{-k_1 t} + A_2 \cdot e^{-k_2 t} \dots \dots (1),$$

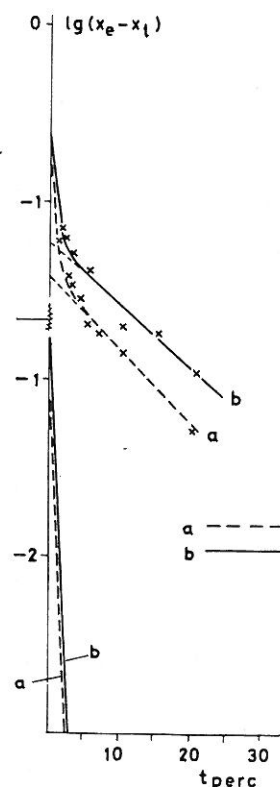
ahol „ A_1 ” és „ A_2 ”-konstansok; „ k_1 ” és „ k_2 ” a részfolyamatok sebességi állandói, x_t a radioaktív anyag mennyisége az adszorbensen, adott (t) időben; x_e pedig ugyanezen anyag maximális mennyisége (a szilárd fázisban).

A $\lg/x_e - x_t$ -idő összefüggést a 2. ábra mutatja, mely lehetőséget ad a sebességi görbék jellemzőinek meghatározására. A görbék adatait az 1. táblázatban közöljük.



1. ábra

A megkötött ^{24}Na mennyiségének változása az idő függvényében, a) Ca- és b) Mg-talajon



2. ábra

Cserélődési sebességgörbék
a) Ca-talajon és b) Mg-talajon

A táblázatból látható, hogy: 1. a Mg-talajon gyorsabban ment végbe a Na becserélődése, mint Ca-talajon; 2. a gyorsabb és lassabb részfolyamatok sebességi állandói, valamint a megfelelő reakció-féldők ($t_{1/2}$) között, mindkét kationpárnál észrevehető különbségek voltak.

Hasonló jellegű, de három tagú egyenletet használt SZABOLCS és DARAB [9] is a ^{24}Na cserélődésének kinetikai jellemzésére. Ilyen egyenlettel lehet leírni a heterogén izotópcserét heteropoláris kristályoknál [6], amikor a felületen levő radioaktív ionok és ugyanezen ionok nem radioaktív formája közötti izoterm átkristályosodás is jelentős szerepet játszik. Az általunk használt és a hivatkozott közleményekben szereplő egyenletek között azonban elvi ellentmondást nem látunk, mivel azokban a kísérletekben inaktív Na-ionokkal történt az ioncsere, s ezt követően vizsgálták a ^{24}Na (fázisok közötti) megoszlását, amikor is a ^{24}Na — Na izotópcsere lassú folyamatát is figyelembe kell venni.

Miután kísérleti feltételeink között, a $^{24}\text{Na}^+$ -ionok 15' — 20' után a megoszlási egyensúlynak megfelelően oszlanak meg a két fázis között, a továbbiakban különböző Na^+ -ionkoncentrációjú oldatokkal 5 — 5 kísérletet végeztünk. Ennek során 5, 10, 20, 30 és 40 perces reagálási idő elteltével mértük a talaj által megkötött Na-ionok mennyiségét, majd az így kapott kinetikai görbék-ből kiszámítottuk az egyensúlyi megoszlási hányadosokat.

Tekintve, hogy a hőmérséklet jelentősen befolyásolja az ioncsere mértékét, meghatároztuk a vizsgált reakciók hőmérsékletfüggését. A különböző hőmérsékleteken (20, 30 és 40 C°-nál) kapott eredményeket a 2. táblázatban mutatjuk be.

Egy további kísérletsorozatban, hasonló feltételek mellett azt vizsgáltuk, hogy miképpen módosítja a folyamatot más kationok, nevezetesen a talaj kicserélhető kationjainak jelenléte az oldatban. E vizsgálatoknál Ca-talaj

2. táblázat

A különböző hőmérsékleten mért egyensúlyi adatok

(1) Az oldat Na ⁺ -ion koncentrációja a kísérlet előtt mól/l	(2) Oldat	(3) Szilárd	(2) Oldat	(3) Szilárd	(2) Oldat	(3) Szilárd
(4) fázis aktivitása, az össz. aktivitás %-ában						
20 C°			30 C°		40 C°	
Ca-talaj						
0,3 · 10 ⁻⁶	57,9	42,1	57,4	43,6	57	43
0,75 · 10 ⁻⁶	57,8	42,2	57,5	43,5	58,5	41,5
1,55 · 10 ⁻⁶	62	38	61	39	58	42
0,15 · 10 ⁻⁴	66	34	63	37	60	40
0,77 · 10 ⁻⁴	73	27	70	30	67	33
Mg-talaj						
0,3 · 10 ⁻⁶	57	43,0	57,5	42,5	57,9	41,9
0,75 · 10 ⁻⁶	57,6	42,3	54,5	43,5	58,0	42
1,5 · 10 ⁻⁶	—	—	59,0	41,0	58,2	41,8
0,15 · 10 ⁻⁴	60,4	39,6	61,8	39,2	19,0	41,0

3. táblázat

Eltérő hőmérsékletű közegben kapott egyensúlyi értékek, visszaszorító Ca^{2+} , ill. Mg^{2+} -ionok jelenlétében

(1) Az oldat Na ⁺ -ion koncentrációja a kísérlet előtt mól/l	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)
	Oldat	Szilárd	Oldat	Szilárd	Oldat	Szilárd
	(4) fázis aktivitása, az össz. aktivitás hányada					
	20 C°		30 C°		40 C°	

<i>Ca-talaj</i>						
0,3 · 10 ⁻⁶	69,5	30,5	—	—	—	—
0,6 · 10 ⁻⁶	71,2	29,7	71,7	28,3	71,6	28,5
1,5 · 10 ⁻⁶	78,6	21,4	79,0	21,0	79,4	20,6
0,15 · 10 ⁻⁴	81,2	18,8	79,9	20,1	81,5	18,5
0,77 · 10 ⁻⁴	84,7	15,3	84,4	15,6	84,4	15,6

<i>Mg-talaj</i>						
0,3 · 10 ⁻⁶	69,5	30,5	—	—	—	—
0,6 · 10 ⁻⁶	71,3	28,7	71,0	29,0	71,7	28,3
1,5 · 10 ⁻⁶	77,7	22,3	78,6	21,4	77,4	22,6
0,15 · 10 ⁻⁴	79,6	20,4	79,4	20,6	79,4	20,6
0,77 · 10 ⁻⁴	82,6	17,3	82,6	17,3	81,8	18,2

esetén $0,025$ mól/l Ca^{2+} -ot, Mg-talaj esetében pedig $0,025$ mól/l Mg^{2+} -ot tartalmazott az $5,4$ pH-jú talajoldat. A Na^+ -koncentráció ez esetben is hasonló volt, mint az előző kísérletben.

A *Ca- és Mg-talaj-(oldat)* rendszert ez esetben úgy állítottuk elő, hogy $0,025$ mól/l koncentrációjú Ca^{2+} , illetve Mg^{2+} -tartalmú oldattal hoztuk a talajt egyensúlyba. Jogosnak véltük azt a feltételezést, hogy a Ca^{2+} , illetve Mg^{2+} -ionok koncentrációja az oldatfázisban 20 perces előkezelés után is változatlanul a fenti érték lesz. Ezt az oldat atomabszorpciós spektrofométerrel végzett analízise is igazolta.

A különböző nátriumtartalmú oldatokból történő Na^+ -csere vizsgálati eredményeit a 3. táblázatban közöljük.

A kísérleti adatokból (2. és 3. táblázat) ezután megszerkesztettük a csere-folyamat izotermáit. E célra a *Langmuir*-egyenlet, ioncserélődésre módosított, alábbi linearizált formáját használtuk:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{y}{x} = \frac{1}{\zeta} \cdot (C_e + K_0) \dots \dots \dots (2),$$

melyben y = az oldatfázis, x = a szilárd fázis aktivitását, V = az oldat térfogatát, ζ = a cserélődési aktív helyek számát, C_e = a vizsgált adszorptív ionra vonatkozó egyensúlyi oldatkonzentrációt, a K_0 = pedig az adszorpciós energiára jellemző tagot jelenti. Az adszorpciós izotermákat a 3. és 4. ábra mutatja.

Az izotermákból a továbbiakban kiszámítottuk az egyenlet $1/\zeta$ és K_0 paramétereit. A kapott értékeket a 4. és 5. táblázatban foglaljuk össze.

4. táblázat

Nátriumcsere-izotermák paraméterei Ca-talajon

(1) Hőmérséklet C°	(2) Cserélődési aktív helyek (ζ)	(3) Adszorpciós energiára jellemző tag (K_0)
--------------------------	---	--

a) Oldható Ca^{2+} -ionokat nem tartalmazó rendszerben

20	$4,62 \cdot 10^{-7}$ mól/g	$7,39 \cdot 10^{-5}$ mól/l
30	$5,57 \cdot 10^{-7}$ mól/g	$7,97 \cdot 10^{-5}$ mól/l
40	$9 \cdot 10^{-7}$ mól/g	$12,6 \cdot 10^{-5}$ mól/l

b) 0,025 mól/l oldható Ca^{2+} -ion jelenlétében

20	$3,4 \cdot 10^{-7}$ mól/g	$12,9 \cdot 10^{-5}$ mól/l
30	$4,0 \cdot 10^{-7}$ mól/g	$15,0 \cdot 10^{-5}$ mól/l
40	$4,76 \cdot 10^{-7}$ mól/g	$19,0 \cdot 10^{-5}$ mól/l

Az eredmények áttekintésekor mindenekelőtt szembetűnik, hogy Mg-talajon, a Ca-talajhoz viszonyítva, sokkal nagyobb a Na-ionok számára hozzáférhető (kicserélődési) aktív helyek száma. Így az a kísérleti tapasztalat, mely

5. táblázat

Nátriumcsere-izotermák paraméterei Mg-talajon

(1) Hőmérséklet C°	(2) Cserélődési aktív helyek (ζ)	(3) Adszorpciós energiára jellemző tag (K_0)
--------------------------	---	--

a) Csak Na^+ -ionokat tartalmazó oldatokkal kezelve

20	$6,7 \cdot 10^{-7}$ mól/g	$9,04 \cdot 10^{-5}$ mól/l
30	$8,47 \cdot 10^{-7}$ mól/g	$11,4 \cdot 10^{-5}$ mól/l
40	$13,88 \cdot 10^{-7}$ mól/g	$19 \cdot 10^{-5}$ mól/l

b) 0,025 mól/l oldható Mg^{2+} -ion felesleg jelenlétében

20	$4,16 \cdot 10^{-7}$ mól/g	$14,56 \cdot 10^{-5}$ mól/l
30	$5,28 \cdot 10^{-7}$ mól/g	$18,6 \cdot 10^{-5}$ mól/l
40	$6,48 \cdot 10^{-7}$ mól/g	$23,1 \cdot 10^{-5}$ mól/l

szerint a Mg-ionok felhalmozódása a talajkolloidokon megkönnyíti a Na-ionok térhódítását [1, 2], elméletileg is igazolható.

A fenti adatokból meg lehet határozni a *kicserélődési adszorpció energiáját* is, ami jelen esetben azonos a *Na-ionok kötési energiájával* az adott talajon. A használt *Langmuir*-féle egyenlet K_0 tagja ugyanis a

$$K_0 = \frac{1}{\Delta V} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots \dots \dots (3)$$

összefüggéssel jellemezhető, melyben $1/\Delta V$ = a kicserélt, illetve az adszorptív ion mólnyi mennyisége által elfoglalt fázistérfogatot, az E_a = az adszorpció

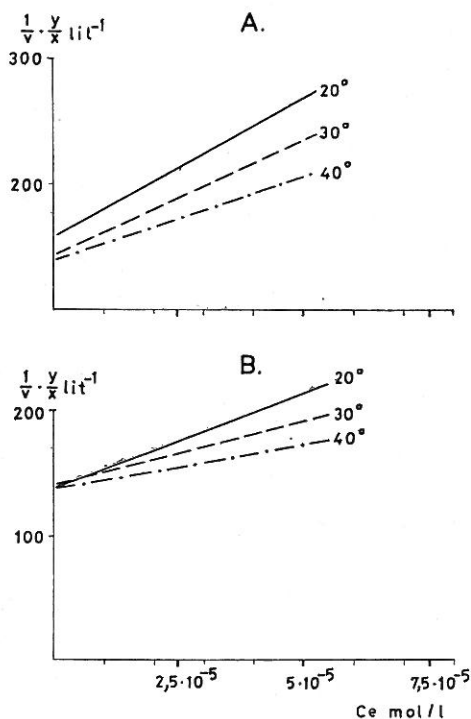
vagy kötési energiát, R = az egyetemes gázállandót, T = az abszolút hőmérsékletet jelenti. Így ha $\lg K_0$ értéket $\frac{1}{T}$ függvényében ábrázoljuk (5. ábra),

a görbe iránytangense az $\frac{E_a}{2,303 RT}$ taggal lesz egyenlő. Az ebből számított

E_a értékeket a 6. táblázat tartalmazza.

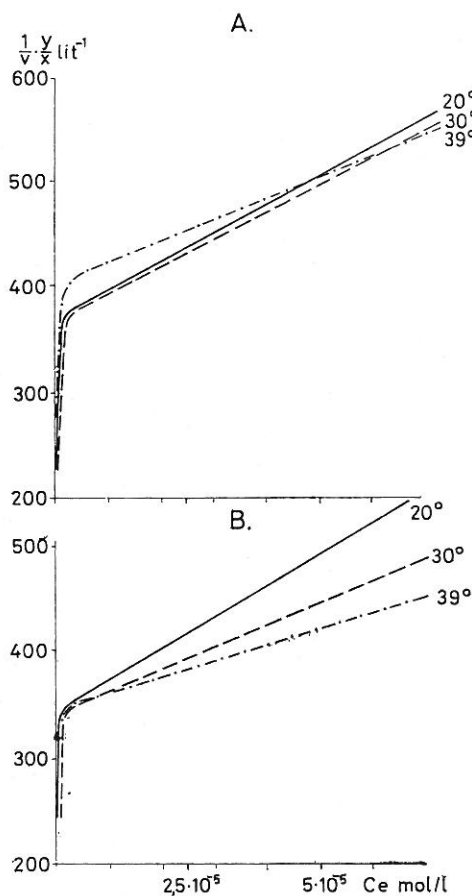
Eszerint, ha az oldat nagyobb mennyiségben tartalmaz kisorító ionokat (relatív kis mennyiségű Na van jelen a rendszerben), akkor — amint az a *Langmuir*-elméletből is következik — a kötési energia csökken, azaz kevésbé erősen kötődik a Na^+ -ion a talaj felületén.

Indokoltnak látszott az a feltételezés, hogy nemcsak a csere mértékét, hanem a cserélődési adszorpció mechanizmusát is befolyásolják a nagy mennyiségben jelenlevő, visszaszorító Ca^{2+} - és Mg^{2+} -ionok. A reakció mechanizmusával kapcsolatos további adatokat kaphatunk a cserélődésre képes aktív helyek keletkezéséhez szükséges aktiválási energiák meghatározásával.



3. ábra

A Na-ion csereizotermái különböző hőmérsékleteken. ($^\circ\text{C}$) A) Ca-talajon; B) Mg-talajon



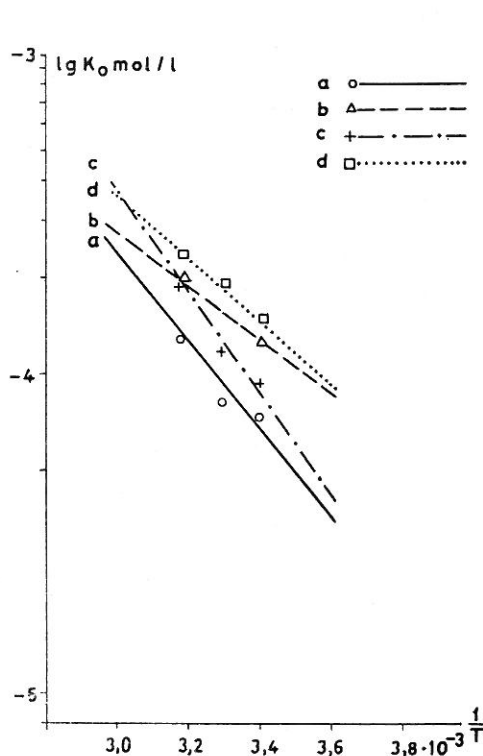
4. ábra

Nátriumcsere-izotermák Ca- és Mg-talajon nagy mennyiségű Ca-ion (A), ill. Mg-ion (B) jelenlétében

IMRE [5] kimutatta, hogy ionok kicserélődésénél az aktív helyek keletkezésének aktiválási energiája pozitív, tehát a hőmérséklet növekedésével az aktív helyek száma nő. Ennek megfelelően

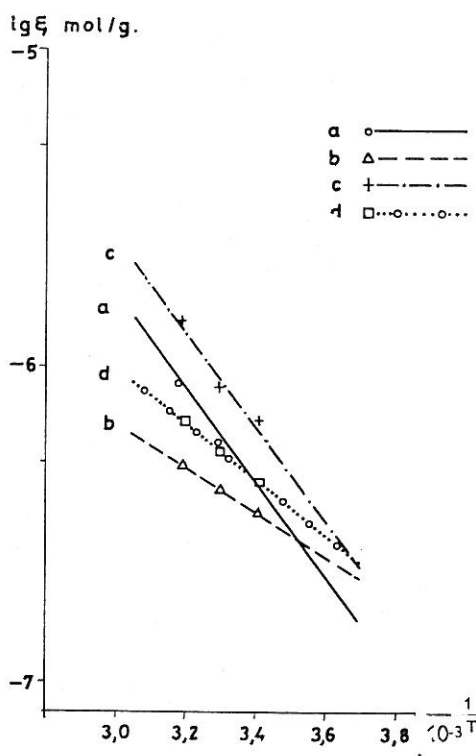
$$\zeta = X \cdot e^{-\frac{E_{akt}}{RT}} \dots \dots \quad (4)$$

A képletben X konstans szám, mely — ha a folyamat aktiválási energiája (E_{akt}) független a hőmérséklettől és az aktív helyek befedettségétől — az adszorbens fajlagos felületét jelenti (a ζ -val azonos dimenzióban). A képlet érvényességét, agyagásványokon végbemenő cserélődési folyamatoknál, néhány kation esetében már igazolták [8].



5. ábra

A csereizotermák K_0 konstansának változása, az abszolút hőmérséklet reciprokáinak függvényében. a) Na—Ca csere oldható sókat nem tartalmazó Ca-adszorbensen; b) Na—Ca csere 0,025 mól/l Ca-oldat jelenlétében; c) Na—Mg ioncsere oldható sókat nem tartalmazó Mg-talajon; d) Na—Mg csere oldható Mg-ionok jelenlétében



6. ábra

A cserélődési aktív helyek számának változása a reakció hőmérsékletének függvényében. a) Na—Ca csere oldható sókat nem tartalmazó Ca-adszorbensen; b) Na—Ca csere 0,025 mól/l Ca-oldat jelenlétében; c) Na—Mg ioncsere oldható sókat nem tartalmazó Mg-talajon; d) Na—Mg csere oldható Mg-ionok jelenlétében

A 4. és 5. táblázatban szereplő adatok, valamint a 6. ábra felhasználásával, grafikusan meghatároztuk az *aktív helyek aktiválási energiáinak* (E_{akt}) számértékeit (7. táblázat).

A táblázat adatai azt mutatják, hogy Ca-talajon nagyobb az aktív helyek keletkezéséhez szükséges energia értéke, mint Mg-talajon. Ez egyértelmű azzal a kísérleti tapasztalattal, hogy Ca-talajon nehezebben megy végbe a Na^+ -ionok becserélődése, mint Mg-talajon.

Figyelemre méltó továbbá, hogy visszaszorító (konkurrens) ionok jelenlétében nemcsak az aktiválási energiák nagysága változott meg (csökkent),

6. táblázat

A Na-ionok kötési energiái (E_a) a vizsgált esetekben

	(1) Konkurrens ionokat nem tartalmazó rendszerben	(2) Oldható Ca^{2+} , ill. Mg^{2+} - ionok jelenlétében
a) Ca-talajon	6,9 kcal/mól	4,3 kcal/mól
b) Mg-talajon	7,0 kcal/mól	4,5 kcal/mól

7. táblázat

Az aktiválási energiák (E_{akt}) értékei

	(1) Konkurrens ionok nélkül	(2) Oldott Ca^{2+} , ill. Mg^{2+} - ionok jelenlétében
a) Ca-talaj	7,3 kcal/mól	3,4 kcal/mól
b) Mg-talaj	6,4 kcal/mól	4,2 kcal/mól

de megváltozott a Ca- és a Mg-talajon történő megkötődés energetikai sorrendje is. Az oldott Ca-ionokat tartalmazó rendszerben mért kisebb aktiválási energia első közelítésben arra engedne következtetni, hogy az oldatban levő Ca-többség kevésbé gátolja a Na-ionok becserélődését, mint az ugyanolyan koncentrációban levő Mg-ionok. Ez viszont az ilyen irányú kísérleti megfigyelésekkel ellentmondásban lenne. A jelenség értelmezéséhez azt kellett feltételeznünk, hogy ilyen körülmények között a cserehelyek túlnyomó részét az erősebben kötődő (konkurráló) ionok foglalják el, s így a talaj felületére kerülő Na-ionok csak részben vesznek részt ioncsere-folyamatban, másrészük pedig közönséges adszorpciós effektus eredményeként kötődik meg a kolloidokon. Az adszorpciós aktív helyek keletkezéséhez szükséges aktiválási energia viszont zérus vagy bizonytalan értékű. A kapott aktiválási energiaértékek tehát a két effektus eredőjét adják, s ezért kisebb a „látszólagos” aktiválási energia Ca-ionok jelenlétében. Fenti törvényszerűség (az aktiválási energia csökkenése) nagy koncentrációjú konkurrens ion jelenlétében, Mg-ionokat tartalmazó rendszerben is tapasztalható, a változás azonban kisebb mértékű. Az elmondottakat alátámasztja a 3. és 4. ábrán feltüntetett izotermák eltérő alakja is.

Adataink tehát azt mutatják, hogy a Na^+ -ionok megkötődését a vizsgált Ca- vagy Mg-talajon, a kiszorító Ca^{2+} -, illetve Mg^{2+} -ionok nagy koncentrációja olyan mértékben gátolja, hogy az ionsere visszaszorul, s előtérbe lép a Na^+ -ionok adszorpciója, melyre kisebb kötési energia jellemző, mint ami a csere létrejöttéhez szükséges.

Összefoglalás

A Na—Ca, és Na—Mg ionpárok cserélődését vizsgáltuk monoionos Ca- és Mg-talajon, ^{24}Na radioaktív indikátor alkalmazásával.

A kísérleti adatok alapján mindkét talajon meghatároztuk a Na-adszorpció sebességét, a csereképes aktív helyek számát és az adszorpció energia nagyságát. Az eredmények igazolják azt az általánosan elfogadott feltételezést, hogy a Mg-ionok jelenléte megkönnyíti a Na-ionok beépülését a talajkolloidok felületére.

A számítások a továbbiakban rámutattak arra is, hogy nagyobb mennyiségű konkurrens ion jelenléte részben megváltoztatja a Na megkötődésének mechanizmusát is. A talaj felületén megkötött Na-ionok ilyen körülmények között csak részben vesznek részt ionsere-folyamatban, más részüknél csupán az adszorpció játszik szerepet.

Irodalom

- [1] ANTIPOV-KARATAJEV, I. N. & MAMAEVA, J. JA.: A kicserélhető magnézium szerepe a talajok szolonyeces tulajdonságaiban. *Agrokémia és Talajtan*. **7**. 1—14. 1958.
- [2] ARANY, S.: A szikes talaj és javítása. Mezőgazd. Kiadó. Budapest. 1956.
- [3] DARAB, K.: Studies on Ca—Na exchange in model systems. *Trans. 10th Internat. Congr. Soil Sci. Moscow*. **2**. 392—399. 1974.
- [4] DEIST, J. & TALIBUDEEN, O.: Thermodynamics of K—Ca ion exchange in soils. *J. Soil Sci.* **18**. 138—148. 1967.
- [5] IMRE, L.: Über die Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethode zur Bestimmung der Oberfläche fester Körper. I. II. *Kolloid-Z.* **99**. 148. 1942; **106**. 39. 1944.
- [6] IMRE, L.: Neuere prinzipielle Bemerkungen zur heterogenen Reaktionskinetik. *Kolloid. Z.* **131**. 21—38. 1953.
- [7] KEAY, J. & WILD, A.: The kinetics of cation exchange in vermiculite. *Soil Sci.* **92**. 54—60. 1961.
- [8] KÓNYA, J. & TÓTH, B.: Iszledovanija proceszsza koncentrirovaniya produktov delenija na neorganiceszkih szorbentah. *Acta Phys. Chim.* **17**. 149. 1971.
- [9] SZABOLCS, I. & DARAB, K.: Investigation on the effect of anions on Na—Ca ion exchange in soils with radioactive tracers. *Agrokémia és Talajtan*. **17**. Suppl. 21—40. 1968.

Érkezett: 1975. április 21.

Investigation of Heterogenous Surface Reactions in Soil — Solution Systems by Means of Radioisotope Labelling

I. Study on the Mechanism of Na—Ca and Na—Mg Ion Exchange Processes at Low Na Concentrations

J. KÓNYA and G. FILEP

Isotope Laboratory, L. Kossuth University and University of the Agrarian Sciences, Debrecen (Hungary)

Summary

The exchange between Na—Ca as well as Na—Mg ions was studied in monoionic Ca and Mg soils by means of ^{24}Na labelling.

On the basis of the experimental data the velocity of Na adsorption, the number of active places and the adsorption energy were determined for both soils. The results seem to support the widely accepted assumption according to which the presence of Mg ions facilitates the sorption of Na ions on the surface of soil colloids.

Furthermore, the calculations indicated that the presence of higher amounts of rival ions partly altered the mechanism of sorption of Na. Under such conditions only a part of the Na ions bound on the soil surface is involved in the ion exchange process.

Table 1. Data of the velocity curves. (1) Exchange reaction.

Table 2. Equilibrium data measured at various temperatures. (1) Na ion concentration in the solution before the experiment, mol/l. Activity of the (2) liquid phase and (3) the solid phase (4) in the percentage of total activity, in Ca and Mg soils.

Table 3. Equilibrium data measured at various temperatures in the presence of rival Ca^{2+} or Mg^{2+} ions. For captions, see Table 2.

Table 4. Parameters of Na exchange isotherms in the Ca soil. (1) Temperature, °C. (2) Active places. (3) Member characteristic of adsorption energy. a) In a system not containing soluble Ca^{2+} ions. b) In the presence of 0.025 mol/l of soluble Ca^{2+} ions.

Table 5. Parameters of Na exchange isotherms in the Mg soil. a) Treated only with solutions containing Na^+ ions. b) In the presence of 0.025 mol/l of soluble Mg^{2+} ion surplus. For captions, see Table 4.

Table 6. Adsorption energy of the Na^+ ions (E_a) in the studied cases. (1) In systems not containing rival ions: a) in Ca soil; b) in Mg soil. (2) In the presence of soluble Ca^{2+} or Mg^{2+} ions.

Table 7. Values of activation energies (E_{akt}). For captions, see Table 6.

Fig. 1. Change in the amount of adsorbed ^{24}Na as a function of time in a) Ca soil; b) Mg soil.

Fig. 2. Exchange velocity curves in a) Ca soil; b) Mg soil.

Fig. 3. The exchange isotherms of Na^+ ions at various temperatures (°C). A. Ca soil. B. Mg soil.

Fig. 4. The exchange isotherms of Na^+ ions in Ca and Mg soils in the presence of high amounts of Ca (A) and Mg (B) ions.

Fig. 5. Change in the K_0 constant of the exchange isotherms as a function of the converse of absolute temperature. a) Na—Ca exchange on a Ca adsorbent not containing soluble salts. b) Na—Ca exchange in the presence of 0.025 mol/l Ca solution. c) Na—Mg exchange in a Mg soil not containing soluble salts. d) Na—Mg exchange in the presence of soluble Mg ions.

Fig. 6. Change in the number of active places as a function of the temperature of the reaction. For signs, see Fig. 5.

Studium über heterogene Oberflächenreaktionen in Boden—Lösung Systemen mit Isotopenindikation

I. Untersuchung des Mechanismus von Na—Ca und Na—Mg Ionenaustauschprozessen bei geringen Na-Konzentrationen

J. KÓNYA und GY. FILEP

Isotopenlaboratorium der Universität «Kossuth Lajos» und Universität für Agrarwissenschaften zu Debrecen,
Debrecen (Ungarn)

Zusammenfassung

Der Austausch der Na—Ca und Na—Mg Ionenpaare wurde im Falle von nur Ca- und nur Mg-Ionen enthaltenden Böden mit ^{24}Na als radioaktiver Indikator untersucht. Mit Hilfe der Messangaben wurden für beide Böden die Geschwindigkeit der Na-Adsorption, die Anzahl der aktiven Stellen und die Grösse der Adsorptionsenergie berechnet. Die Ergebnisse unterstützen die allgemein angenommene Hypothese, dass die Anwesenheit von Mg-Ionen die Adsorption von Na-Ionen auf der Oberfläche von Bodenkolloiden erleichtert.

Die Ergebnisse weisen auch darauf hin, dass in Gegenwart einer grösseren Anzahl konkurrierender Ionen der Adsorptionsmechanismus der Na-Ionen zum Teil abgeändert wird. Unter diesen Umständen spielt nur ein Teil der an der Oberfläche der Bodenkolloide gebundenen Na-Ionen im Ionenaustausch eine Rolle.

Tab. 1. Angaben der Geschwindigkeitskurven. (1) Austauschreaktion.

Tab. 2. Angaben im Gleichgewichtszustand bei verschiedenen Temperaturen gemessen. (1) Na-Ionenkonzentration der Lösung vor dem Versuch, Mol/Liter. Aktivität der Lösung (2), sowie der festen Phase (3) als % der gesamten Aktivität bei Ca- und Mg-Böden.

Tab. 3. Gleichgewichtswerte in Medien mit verschiedenen Temperaturen in Anwesenheit von zurückdrängenden Ca^{2+} , bzw. Mg^{2+} -Ionen. Bezeichnungen s. unter Tab. 2.

Tab. 4. Parameter von Na-Austauschisothermen im Falle von Ca-Böden. (1) Temperatur, °C. (2) Aktive Stellen. (3) Für die Adsorptionsenergie charakteristisches Glied. a) In Abwesenheit von löslichen Ca^{2+} -Ionen. b) In Anwesenheit von 0,025 Mol/Liter Ca^{2+} -Ionen.

Tab. 5. Parameter von Na-Austauschisothermen im Falle vom Mg-Böden. a) Nur mit Na-Ionen enthaltenden Lösungen behandelt. b) In Anwesenheit von einem Mg^{2+} -Ionenüberschuss von 0,025 Mol/Liter. Übrige Bezeichnungen s. unter Tab. 4.

Tab. 6. Die Bindungsenergien (E_n) der Na-Ionen in den untersuchten Fällen. (1) In Systemen ohne konkurrierenden Ionen: a) auf Ca-Böden, b) auf Mg-Böden. (2) In Anwesenheit von löslichen Ca^{2+} , bzw. Mg^{2+} -Ionen.

Tab. 7. Aktivitätsenergie-Werte (E_{akl}). Bezeichnungen s. unter Tab. 6.

Abb. 1. Änderungen in der Menge des gebundenen ^{24}Na -s als Funktion der Zeit. a) Bei einem Ca-, b) einem Mg-Böden.

Abb. 2. Geschwindigkeitskurven des Ionenaustausches bei einem a) Ca- und b) Mg-Böden.

Abb. 3. Austauschisothermen der Na-Ionen bei verschiedenen Temperaturen (°C). A) Ca-, B) Mg-Böden.

Abb. 4. Austauschisothermen der Na-Ionen auf einem Ca- und einem Mg-Böden in Gegenwart von grossen Mengen Ca- (A), bzw. Mg-Ionen (B).

Abb. 5. Änderung des K_0 -Konstantwertes der Austauschisothermen als Funktion der reziproken absoluten Temperaturwerte. a) Na—Ca-Austausch auf einem lösliche Salze nicht enthaltenden Ca-Adsorbenten; b) Na—Ca-Austausch in Gegenwart einer, 0,025 Mol/Liter Ca-Lösung; c) Na—Mg-Austausch auf einem lösliche Salze nicht enthaltenden Mg-Böden; d) Na—Mg-Austausch in Gegenwart von löslichen Mg-Ionen.

Abb. 6. Änderungen in der Anzahl der aktiven Stellen als Funktion der Reaktionstemperatur. Bezeichnungen s. unter Abb. 5.

Изучение неоднородных поверхностных реакций в системе почва-раствор с помощью радиоактивной индикации

I. Изучение механизма процессов обмена Na—Ca и Na—Mg в случае небольших концентраций ионов натрия

И. КÖNYА и Дь. ФИЛЕП

Изотопная лаборатория Университета им. Кошута и Аграрный Университет, Дебрецен (Венгрия)

Резюме

Изучали обмен ионов Na—Ca и Na—Mg в моноионных Ca- и Mg-почвах с помощью радиоактивного изотопа Na^{24} .

На основе данных, полученных в опытах, в обоих почвах определили скорость адсорбции ионов натрия, число активных мест, способных к обмену и величину адсорбционной энергии. Данные подтвердили то всеобщепринятое предположение, что присутствие ионов магния облегчает адсорбцию натрия на поверхности почвенных коллоидов.

Дальнейшие расчеты показали, что наличие большого количества конкурентных ионов изменяет и механизм связывания ионов натрия.

Поверхностно адсорбированные ионы натрия в таких условиях только частично принимают участие в процессе ионного обмена, для их другой части имеет значение только процесс адсорбции.

Табл. 1. Данные кривых скоростей. (1) Реакция обмена.

Табл. 2. Данные равновесия, измеренные при различных температурах. (1) Концентрация ионов натрия в растворе перед началом опыта, моль/литр. (2) Активность раствора, (3) твердой фазы, в % от общей активности (4) в Ca- и Mg-почве.

Табл. 3. Величины равновесия, полученные в среде с различной температурой в присутствии вытесненных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Обозначения смотри в таблице № 2.

Табл. 4. Параметры изотерм обмена ионов натрия в Ca-почве. (1) Температура C° . (2) Активные места обмена. (3) Член, характеризующий адсорбционную энергию. а) в системе не содержащей ионы кальция. б) ионы кальция присутствуют в растворе в концентрации 0,025 моль/л.

Табл. 5. Параметры изотерм обмена ионов натрия в Mg-почве. а) при обработке растворами, содержащими только ионы натрия. б) в присутствии 0,025 моль/л растворимых Mg^{2+} . Остальные обозначения смотри в таблице № 4.

Табл. 6. Энергия связывания ионов натрия (E_d) в изученных случаях. (1) В системе не содержащей конкурентных ионов. а) Ca-почва. б) Mg-почва. (2) В присутствии растворимых Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Табл. 7. Величины энергий активности (E_{akt}). Обозначения смотри в таблице 6.

Рис. 1. Изменение количества связанного Na^{24} в зависимости от времени. а) в Ca-почве. б) в Mg-почве.

Рис. 2. Скорость обмена. а) в Ca-почве. б) в Mg-почве.

Рис. 3. Изотермы обмена ионов натрия при различных температурах. А) Ca-почва В) Mg-почва.

Рис. 4. Изотермы обмена ионов натрия в Ca- и Mg-почвах в присутствии большого количества ионов кальция(А) или ионов магния(В).

Рис. 5. Изменение константы K_d изотерм обмена в зависимости от рещипрока абсолютной температуры. а) Обмен Na—Ca на Ca-адсорбенте не содержащем растворимые соли. б) Обмен Na—Ca в присутствии раствора кальция в концентрации 0,025 моль/л. с) Обмен Na—Mg в Mg-почве не содержащей растворимых солей. д) Обмен Na—Mg в присутствии растворимых ионов магния.

Рис. 6. Изменение числа активных мест обмена в зависимости от температуры реакции. Обозначения смотри в таблице № 5.